

L16 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
AN 1995-110120 [15] WPINDEX
DNN N1995-086830 DNC C1995-050218
TI Weldable coloured aluminium plate - has chromate film formed on aluminium
or aluminium alloy plate etc.
DC M14 P42 P73
PA (HODO) HODOGAYA CHEM IND CO LTD; (NIKN) NKK CORP
CYC 1
— PI JP 07032538 A 19950203 (199515)* 36p B32B015-08 <--
ADT JP 07032538 A JP 1993-200038 19930719
PRAI JP 1993-200038 19930719
IC ICM B32B015-08
ICS B05D007-14; B32B009-00
ICA B32B007-02
AB JP 07032538 A UPAB: 19950425
A chromate film is formed on an Al or Al alloy plate when necessary, and a
coloured film (except for black one) obtd. by blending complex cpd. as
colouring agent, solid lubricating agent when necessary, and rustproof
pigment particles into the thermosetting resin as the base resin, is
formed.
ADVANTAGE - Anticorrosion property, adhesion property and processing
property can be improved.
Dwg.0/2
FS CPI GMPI
FA AB
MC CPI: M13-H05; M14-C; M14-K

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-32538

(43)公開日 平成7年(1995)2月3日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08		G		
B 0 5 D 7/14	1 0 1	Z		
B 3 2 B 9/00		A 8413-4F		
// B 3 2 B 7/02	1 0 3	7148-4F		

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 36 頁)

(21)出願番号	特願平5-200038	(71)出願人	000004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(22)出願日	平成5年(1993)7月19日	(71)出願人	000005315 保土谷化学工業株式会社 東京都港区虎ノ門1丁目4番2号
		(72)発明者	吉見 直人 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
		(72)発明者	宮本 等 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
		(74)代理人	弁理士 苔米地 正敏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 溶接可能な着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板

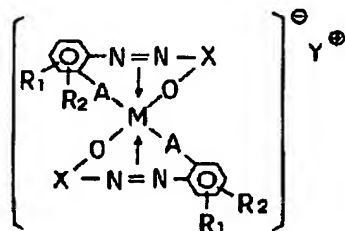
(57)【要約】

【目的】 溶接可能な薄い膜厚で均一且つ美麗な外観を有し、また、耐食性、密着性、加工性にも優れた着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板を提供すること

【構成】 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面に、必要に応じて所定のクロム付着量のクロメート皮膜を有し、板面またはクロメート皮膜上に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色付与剤として特定の錯化合物を1~200重量部配合し、さらに必要に応じて固形潤滑剤を1~100重量部、粒子状防錆顔料を1~100重量部配合した膜厚0.3~3μmの着色皮膜(黒色皮膜を除く)を有する溶接可能な着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板。

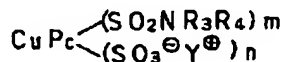
【特許請求の範囲】

【化 1】



..... (1)

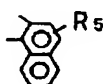
【化2】



..... (2)

〔一般構造式（１）中、Ａは－Ｏ－または－ＣＯＯ－を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して H 、 Cl 、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、 X は、

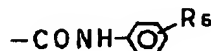
【化 3】



..... (3)

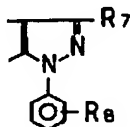
{ (3) 式中 R_5 は H、

【化 4】



(R₆はH、CH₃、NO₂、OCH₃、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。} または、

【化 5】



..... (4)

(4) 式中 R_7 は H 、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 は H 、 Cl 、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化 6】

..... (5)

(5) 式中R₉はH、Cl、NO₂、CH₃、C₂H₅を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、

MはCr、Co、Fe原子を表し、

10 【化7】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R₃、R₄はそれぞれ独立してH、C₁~C₁₂のアルキル基、置換アルキル基を表し、

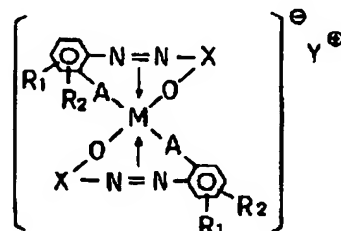
【化 8】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0～3の整数、nは1～4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

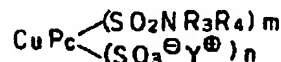
【請求項２】 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂１００重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式（１）で表される錯化合物および一般構造式（２）で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる１種以上の錯化合物を合計量で１～２００重量部、さらに固形潤滑剤を１～１００重量部配合してなる膜厚０．３～３．０μｍの着色皮膜（黒色皮膜を除く）を有する溶接可能な着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板。

【化 9】



..... (1)

【化 10】



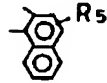
..... (2)

50 [一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を

3

表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立してH、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、
Xは、

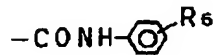
【化11】



..... (3)

{ (3) 式中 R_5 はH、

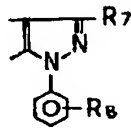
【化12】



(R_6 はH、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、Clを表す。)を
表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

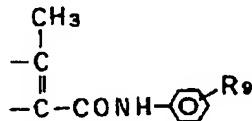
【化13】



..... (4)

((4) 式中 R_7 はH、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 は
H、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基は
ピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化14】



..... (5)

((5) 式中 R_9 はH、Cl、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を
表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を
表し、

MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化15】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、
脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アン
モニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPc
は銅フタロシアニン残基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独
立してH、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を
表し、

【化16】



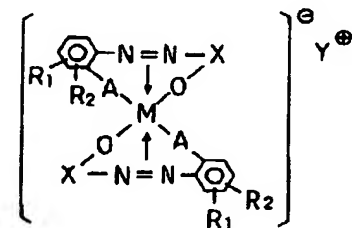
は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、
脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アン
モニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4

4

の整数を表し、mとnの合計は2、3または4であ
る。]

【請求項3】 アルミニウム板またはアルミニウム合金
板の表面に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹
脂100重量部に対して、着色剤として、下記の一般構
造式(1)で表される錯化合物および一般構造式(2)
で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる1種
以上の錯化合物を合計量で1~200重量部、さらに粒
子状防錆顔料を1~100重量部配合してなる膜厚0.
3~3.0 μm の着色皮膜(黒色皮膜を除く)を有する
溶接可能な着色アルミニウム板または着色アルミニウム
合金板。

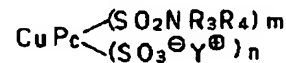
【化17】



20

..... (1)

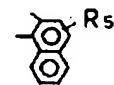
【化18】



..... (2)

【一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を
表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立してH、Cl、 NO_2 、
 SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、
Xは、

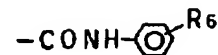
30 【化19】



..... (3)

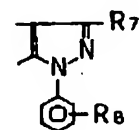
{ (3) 式中 R_5 はH、

【化20】



(R_6 はH、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、Clを表す。)を
表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

【化21】



..... (4)

((4) 式中 R_7 はH、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 は
H、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基は
ピラゾール環の4位に結合している。) または、

50

6

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C} \\ || \\ -\text{C}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_9 \end{array}$$

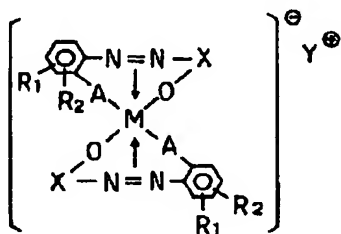
【化 2 3】



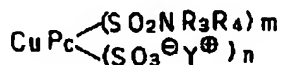
【化 2 4】



【化 2 5】

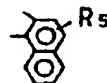


【化 2 6】

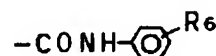


..... (2)

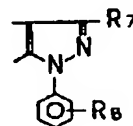
【化 2 7】



【化 2 8】

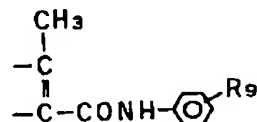


【化 2 9】



20

【化 3 0】



30

【化 3 1】



【化 3 2】



50 ン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アン

8

H、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。) または、

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C} \\ || \\ -\text{C}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_9 \end{array}$$

(5) 式中R₉はH、Cl、NO₂、CH₃、C₂H₅を

MはCr、Co、Fe原子を表し、

Y 

【化 4 0】

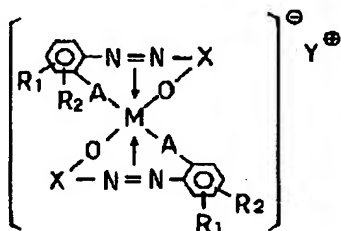
 γ^+

30 【請求項 6】 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面にクロム付着量（金属クロム換算） $1 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂 100 重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式（1）で表される錯化合物および一般構造式（2）で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる 1 種以上の錯化合物を合計量で $1 \sim 200$ 重量部、さらに固形潤滑剤を $1 \sim 100$ 重量部配合してなる膜厚 $0.3 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の着色皮膜（黒色皮膜を除く）を有する溶接可能な着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板。

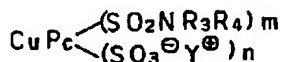
$$\left[\begin{array}{c} \text{R}_1 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}=\text{N} - \text{X} \\ \quad \quad \quad \downarrow \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \uparrow \\ \text{X} - \text{N}=\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{R}_2 \end{array} \right]^\ominus \text{Y}^\oplus$$

50 (1)

【化 3 3】

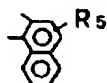


【化 3 4】



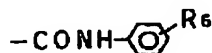
〔一般構造式（１）中、Ａは－Ｏ－または－ＣＯＯ－を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して H 、 Cl 、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、 X は、

【化 3 5】



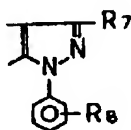
{ (3) 式中 R_5 は H、

【化 3 6】



(R₆はH、CH₃、NO₂、OCH₃、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。} または、

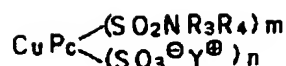
【化 3 7】



(4) 式中 R_7 は H、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 は

9

【化42】

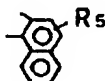


..... (2)

〔一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立してH、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、

Xは、

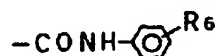
【化43】



..... (3)

{(3)式中 R_5 はH、

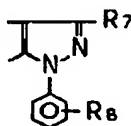
【化44】



(R_6 はH、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

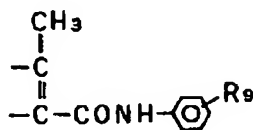
【化45】



..... (4)

((4)式中 R_7 はH、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 はH、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。)または、

【化46】



..... (5)

((5)式中 R_9 はH、Cl、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、

MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化47】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、 CuPc は銅フタロシアニン残基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立してH、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

10

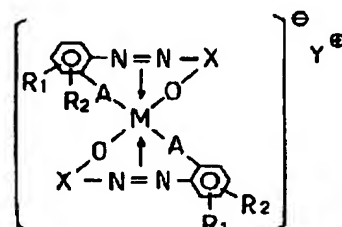
【化48】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。 m は0~3の整数、 n は1~4の整数を表し、 m と n の合計は2、3または4である。]

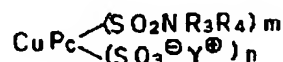
【請求項7】 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面にクロム付着量(金属クロム換算)1~200 mg/m^2 のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式(1)で表される錯化合物および一般構造式(2)で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる1種以上の錯化合物を合計量で1~200重量部、さらに粒子状防錆顔料を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0 μm の着色皮膜(黒色皮膜を除く)を有する溶接可能な着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板。

【化49】



..... (1)

30 【化50】

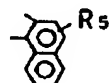


..... (2)

〔一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立してH、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、

Xは、

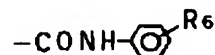
【化51】



..... (3)

{(3)式中 R_5 はH、

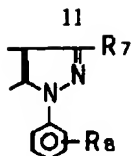
【化52】



(R_6 はH、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

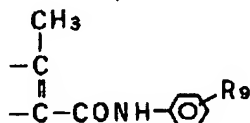
50 【化53】



..... (4)

((4) 式中 R_7 は H、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 は H、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。) または、

【化 5 4】



..... (5)

((5) 式中 R_9 は H、Cl、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、

M は Cr、Co、Fe 原子を表し、

【化 5 5】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式 (2) 中、CuPc は銅フタロシアニン残基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立して H、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

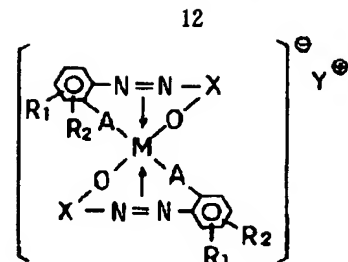
【化 5 6】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。m は 0 ~ 3 の整数、n は 1 ~ 4 の整数を表し、m と n の合計は 2、3 または 4 である。]

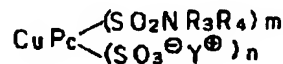
【請求項 8】 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面にクロム付着量 (金属クロム換算) 1 ~ 200 mg/m^2 のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂 100 重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式 (1) で表される錯化合物および一般構造式 (2) で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる 1 種以上の錯化合物を合計量で 1 ~ 200 重量部、さらに固形潤滑剤を 1 ~ 100 重量部、粒子状防錆顔料を 1 ~ 100 重量部配合してなる膜厚 0.3 ~ 3.0 μm の着色皮膜 (黒色皮膜を除く) を有する溶接可能な着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板。

【化 5 7】



..... (1)

【化 5 8】

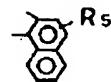


..... (2)

[一般構造式 (1) 中、A は -O- または -COO- を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して H、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、

X は、

【化 5 9】

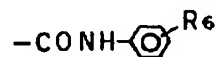


20

..... (3)

{ (3) 式中 R_5 は H、

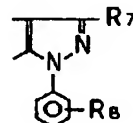
【化 6 0】



(R_6 は H、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、Cl を表す。) を表す。アゾ基はナフタリン環の 1 位に結合している。}

または、

【化 6 1】

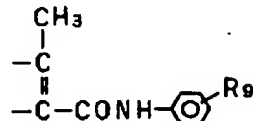


30

..... (4)

((4) 式中 R_7 は H、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 は H、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。) または、

【化 6 2】



40

..... (5)

((5) 式中 R_9 は H、Cl、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、

M は Cr、Co、Fe 原子を表し、

【化 6 3】

13
Y[⊕]

は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R₃、R₄はそれぞれ独立してH、C₁~C₁₂のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化64】

Y[⊕]

は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

【請求項9】 固形潤滑剤として、ポリオレフィンワックス等の炭化水素系化合物、フッ素樹脂系化合物、脂肪族アミド系化合物、金属石けん類、二硫化モリブデン等の金属硫化物、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、ポリアルキレングリコールからなる群の中から選ばれる1種または2種以上を含む請求項2、4、6または8に記載の溶接可能な着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板。

【請求項10】 粒子状防錆顔料として、難溶性クロム化合物、シリカからなる群の中から選ばれる1種または2種以上を含む請求項3、4、7、8または9に記載の溶接可能な着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、家電用事務・OA機器、建材、自動車用部品、装飾品等に使用される外観に優れた溶接可能な着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板に関する。

【従来の技術】アルミニウム合金板は、鋼板と比較した場合、

— 軽量である（比重が小さい）

— 加工が容易である

— 酸化皮膜が大気中で安定であるため耐食性に優れる等という特徴があり、従来これらの特徴を生かして家電用機器、建材、装飾品等に幅広く使用されている。そして、その多くは表面に陽極処理等による着色皮膜を形成させ、着色アルミニウム合金板として使用されている。

【0002】従来、アルミニウム合金板の着色方法は、陽極酸化法と化学発色法という2つの方法が主流となっている。このうち前者は、アルミニウム表面に生成される多孔質酸化皮膜自体の性能を、また後者はアルミニウムの両性金属としての反応性をそれぞれ利用した着色法である。これらの着色方法を更に細かく分類すると、従

14

来のアルミニウムの主な着色技術には以下のようなものがある。（「金属の着色（3）」；洗浄設計（1988）、「アルミニウムの着色」；アルミニウム研究会誌（1986），No. 4，通巻208号、「アルミニウムの着色」；第7巻，第11号、「アルミニウムの陽極酸化概論」；（1988）5月等）

【0003】（1）陽極酸化処理法

（a）自然発色法

硫酸浴、シュウ酸浴、クロム酸浴、スルホン酸浴、またはこれらの混合浴、若しくはアルカリ浴中で数分~数時間陽極酸化処理し、アルミニウム合金の種類と電解条件（電解液組成、電流の種類、浴温度、電解時間、電流密度、電解電圧等）の組合わせで各種着色皮膜を形成する方法

（b）陽極酸化皮膜の染色法

陽極酸化皮膜を形成した後、約60℃の染料溶液中で数分~数十分浸漬処理し、多孔質皮膜を染色する方法

（c）陽極酸化皮膜を金属塩溶液中等で浸漬処理又は交流電解処理する方法

20 陽極酸化皮膜を形成した後、金属塩溶液中で浸漬処理または交流電解処理し、孔内に金属塩または金属酸化物を沈着させて着色する方法

（2）化学着色法

一例として、MBV法（アルカリクロメート溶液中で90℃、3~15分間処理する方法）がある。

【0004】しかしながら、これらの従来技術には以下のような問題点がある。すなわち、陽極酸化処理法、化学着色法はともに、

— 処理時間が数分~数時間と長いため、ストリップによる連続生産が不可能であること

— 着色処理の際に浴中に溶解するアルミニウムイオンの除去が必要な場合があること

— 着色皮膜の色合わせのための浴管理に高度の技術を要すること

— 着色処理温度が数十度以上と高いために、エネルギー的にコストが高いこと

— 電解の際の発熱を除去する冷却設備が必要なこと等の問題がある。

40 【0005】また、陽極酸化処理法では、着色処理の後に酸化皮膜孔内の染料や金属塩を封じ込めるための封孔処理を行う必要があるため、処理が多工程となるという難点がある。このように従来の陽極酸化処理法、化学着色法には多くの問題があり、ストリップの連続処理による着色アルミニウム合金板の大量生産には技術的、コスト的に不向きである。

【0006】

50 【発明が解決しようとする課題】これに対し、アルミニウム合金板の表面に着色塗装をする方法があるが、従来行われている着色塗装では、均一な着色外観を付与するためには通常10μm以上の膜厚が必要であり、このよ

15

うな膜厚ではスポット溶接が不可能であるという問題がある。すなわち、従来の塗装では着色剤として無機顔料や有機顔料が用いられているが、スポット溶接が可能な膜厚(3 μ m以下)では隠蔽力が不十分であり、スケやムラのある外観となってしまう。このように着色剤として着色顔料を用いた従来の着色皮膜は、溶接可能な範囲の膜厚では均一な外観を得ることが不可能であった。

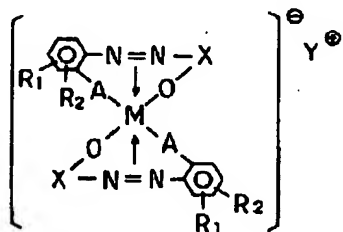
【0007】本発明はこのような従来の問題に鑑みなされたもので、その目的はスポット溶接可能な薄い膜厚(3 μ m以下)で均一かつ美麗な外観を有する着色皮膜(黒色以外の着色皮膜)をもつ着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板を提供することにある。また、本発明の他の目的は、耐食性、密着性、加工性にも優れた着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定の基体樹脂と特定の錯化合物とを所定の配合比で配合した組成物からなる着色皮膜を、所定の範囲内の膜厚で形成することにより、溶接可能な膜厚でも均一で美麗な外観を持つ着色皮膜が得られることを見出し、なされたものである。すなわち、本発明の着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板は次のような構成を有する。

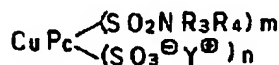
【0009】〔1〕アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面に熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式(1)で表される錯化合物および一般構造式(2)で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれた1種以上の錯化合物を合計量で1~200重量部配合してなる膜厚0.3~3.0 μ mの着色皮膜(黒色皮膜を除く)を有する溶接可能な着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板。

【化65】



..... (1)

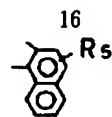
【化66】



..... (2)

〔一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R₁、R₂はそれぞれ独立してH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表し、Xは、

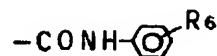
【化67】



..... (3)

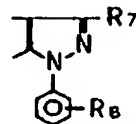
{(3)式中R₅はH、

【化68】



(R₆はH、CH₃、NO₂、OCH₃、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

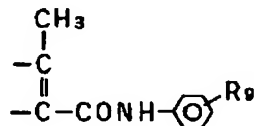
【化69】



..... (4)

((4)式中R₇はH、CH₃、C₂H₅を表し、R₈はH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。)または、

【化70】



..... (5)

((5)式中R₉はH、Cl、NO₂、CH₃、C₂H₅を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化71】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R₃、R₄はそれぞれ独立してH、C₁~C₁₂のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化72】



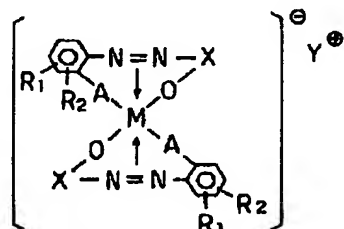
は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

【0010】〔2〕アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式(1)で表される錯化合物および一般構造式

17

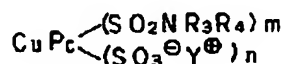
(2) で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれた 1 種以上の錯化合物を合計量で 1~200 重量部、さらに固形潤滑剤を 1~100 重量部配合してなる膜厚 0.3~3.0 μm の着色皮膜 (黒色皮膜を除く) を有する溶接可能な着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板。

【化 7 3】



..... (1)

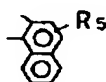
【化 7 4】



..... (2)

〔一般構造式 (1) 中、A は -O- または -COO- を表し、R₁、R₂ はそれぞれ独立して H、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃ を表し、X は、

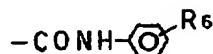
【化 7 5】



..... (3)

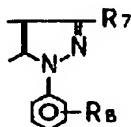
{ (3) 式中 R₅ は H、

【化 7 6】



(R₆ は H、CH₃、NO₂、OCH₃、Cl を表す。) を表す。アゾ基はナフタリン環の 1 位に結合している。} または、

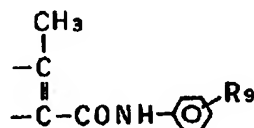
【化 7 7】



..... (4)

((4) 式中 R₇ は H、CH₃、C₂H₅ を表し、R₈ は H、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃ を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。) または、

【化 7 8】



..... (5)

18

((5) 式中 R₉ は H、Cl、NO₂、CH₃、C₂H₅ を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、M は Cr、Co、Fe 原子を表し、

【化 7 9】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式 (2) 中、CuPc は銅フタロシアニン残基を表し、R₃、R₄ はそれぞれ独立して H、C₁~C₁₂ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

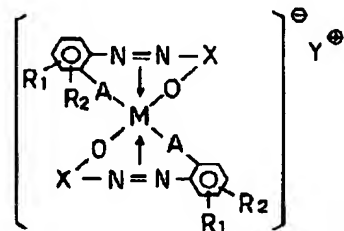
【化 8 0】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。m は 0~3 の整数、n は 1~4 の整数を表し、m と n の合計は 2、3 または 4 である。]

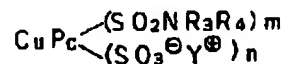
【0011】〔3〕 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂 100 重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式 (1) で表される錯化合物および一般構造式 (2) で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれた 1 種以上の錯化合物を合計量で 1~200 重量部、さらに粒子状防錆顔料を 1~100 重量部配合してなる膜厚 0.3~3.0 μm の着色皮膜 (黒色皮膜を除く) を有する溶接可能な着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板。

【化 8 1】



..... (1)

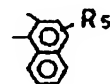
40 【化 8 2】



..... (2)

〔一般構造式 (1) 中、A は -O- または -COO- を表し、R₁、R₂ はそれぞれ独立して H、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃ を表し、X は、

【化 8 3】

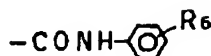


19

..... (3)

{ (3) 式中 R_5 は H、

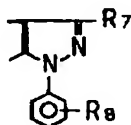
【化 8 4】



(R_6 は H、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、Cl を表す。) を表す。アゾ基はナフタリン環の 1 位に結合している。}

または、

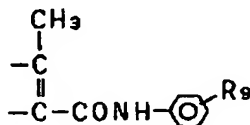
【化 8 5】



..... (4)

((4) 式中 R_7 は H、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 は H、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。) または、

【化 8 6】



..... (5)

((5) 式中 R_9 は H、Cl、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、M は Cr、Co、Fe 原子を表し、

【化 8 7】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式 (2) 中、 CuPc は銅フタロシアニン残基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立して H、Cl、 C_{12} のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化 8 8】



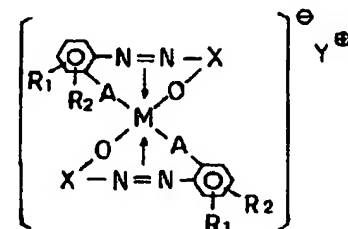
は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。 m は 0~3 の整数、 n は 1~4 の整数を表し、 m と n の合計は 2、3 または 4 である。]

【0012】(4) アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂 100 重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式 (1) で表される錯化合物および一般構造式 (2) で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれた 1 種以上の錯化合物を合計量で 1~200 重量部、さ

20

らに固形潤滑剤を 1~100 重量部、粒子状防錆顔料を 1~100 重量部配合してなる膜厚 0.3~3.0 μm の着色皮膜 (黒色皮膜を除く) を有する溶接可能な着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板。

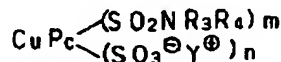
【化 8 9】



10

..... (1)

【化 9 0】

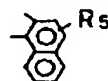


..... (2)

[一般構造式 (1) 中、A は $-\text{O}-$ または $-\text{COO}-$ を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して H、Cl、 NO_2 、

20 SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、X は、

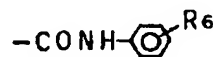
【化 9 1】



..... (3)

{ (3) 式中 R_5 は H、

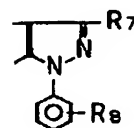
【化 9 2】



30 (R_6 は H、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、Cl を表す。) を表す。アゾ基はナフタリン環の 1 位に結合している。}

または、

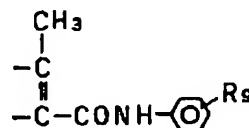
【化 9 3】



..... (4)

40 ((4) 式中 R_7 は H、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 は H、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。) または、

【化 9 4】



..... (5)

((5) 式中 R_9 は H、Cl、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を

50

21

表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、
【化95】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R₃、R₄はそれぞれ独立してH、C₁~C₁₂のアルキル基、置換アルキル基を表し、

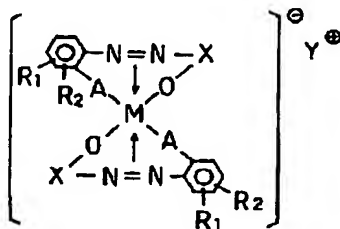
【化96】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

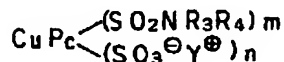
【0013】〔5〕 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面にクロム付着量(金属クロム換算)1~200mg/m²のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式(1)で表される錯化合物および一般構造式(2)で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれた1種以上の錯化合物を合計量で1~200重量部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの着色皮膜(黒色皮膜を除く)を有する溶接可能な着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板。

【化97】



..... (1)

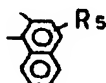
【化98】



..... (2)

〔一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R₁、R₂はそれぞれ独立してH、C₁、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表し、Xは、

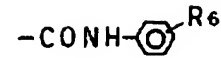
【化99】



..... (3)

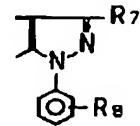
22

{(3)式中R₅はH、
【化100】



(R₆はH、CH₃、NO₂、OCH₃、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。} または、

【化101】

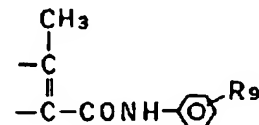


10

..... (4)

((4)式中R₇はH、CH₃、C₂H₅を表し、R₈はH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化102】



..... (5)

((5)式中R₉はH、Cl、NO₂、CH₃、C₂H₅を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化103】



30 は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R₃、R₄はそれぞれ独立してH、C₁~C₁₂のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化104】



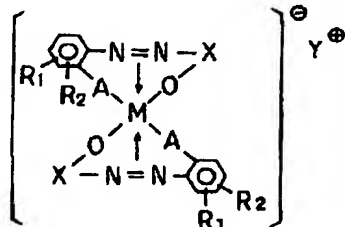
40 は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

【0014】〔6〕 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面にクロム付着量(金属クロム換算)1~200mg/m²のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式(1)で表される錯化合物および一般構造式

50 (2)で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれ

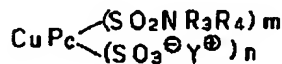
る1種以上の錯化合物を合計量で1~200重量部、さらに固形潤滑剤を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの着色皮膜(黒色皮膜を除く)を有する溶接可能な着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板。

【化105】



..... (1)

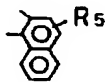
【化106】



..... (2)

[一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R₁、R₂はそれぞれ独立してH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表し、Xは、

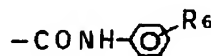
【化107】



..... (3)

{(3)式中R₅はH、

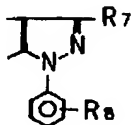
【化108】



(R₆はH、CH₃、NO₂、OCH₃、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

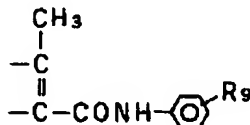
【化109】



..... (4)

((4)式中R₇はH、CH₃、C₂H₅を表し、R₈はH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。)または、

【化110】



..... (5)

((5)式中R₉はH、Cl、NO₂、CH₃、C₂H₅を

表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化111】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R₃、R₄はそれぞれ独立してH、C₁~C₁₂のアルキル基、置換アルキル基を表し、

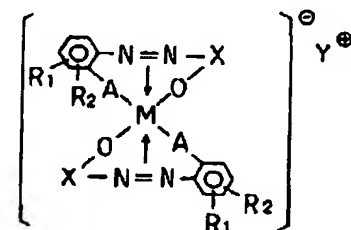
【化112】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

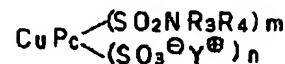
20 【0015】〔7〕アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面にクロム付着量(金属クロム換算)1~200mg/m²のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、着色剤として、下記の一般構造式(1)で表される錯化合物および一般構造式(2)で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれた1種以上の錯化合物を合計量で1~200重量部、さらに粒子状防錆顔料を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの着色皮膜(黒色皮膜を除く)を有する溶接可能な着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板。

【化113】



40 (1)

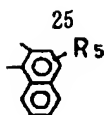
【化114】



..... (2)

[一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R₁、R₂はそれぞれ独立してH、Cl、NO₂、SO₂NH₂、CH₃を表し、Xは、

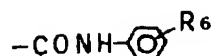
【化115】



..... (3)

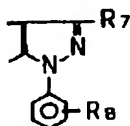
{ (3) 式中 R_5 は H、

【化 116】



(R_6 は H、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、Cl を表す。) を表す。アゾ基はナフタリン環の 1 位に結合している。} 10
または、

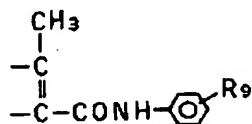
【化 117】



..... (4)

{ (4) 式中 R_7 は H、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 は H、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。} または、

【化 118】



..... (5)

{ (5) 式中 R_9 は H、Cl、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。} を表し、M は Cr、Co、Fe 原子を表し、

【化 119】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式 (2) 中、CuPc は銅フタロシアニン残基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立して H、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

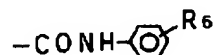
【化 120】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。m は 0 ~ 3 の整数、n は 1 ~ 4 の整数を表し、m と n の合計は 2、3 または 4 である。]

【0016】〔8〕 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面にクロム付着量 (金属クロム換算) 1 ~ 200 mg/m² のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基

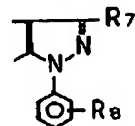
30 { (3) 式中 R_5 は H、
【化 124】



(R_6 は H、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、Cl を表す。) を表す。アゾ基はナフタリン環の 1 位に結合している。}

または、

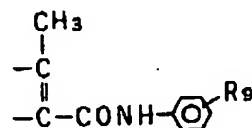
【化 125】



..... (4)

{ (4) 式中 R_7 は H、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 は H、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。} または、

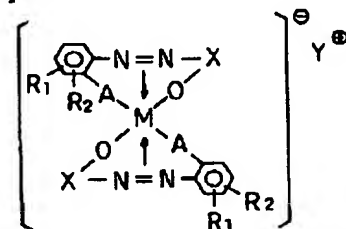
【化 126】



体樹脂 100 重量部に対して、着色剤として、下記的一般構造式 (1) で表される錯化合物および一般構造式

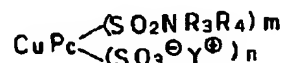
(2) で表される錯化合物からなる群のなかから選ばれる 1 種以上の錯化合物を合計量で 1 ~ 200 重量部、さらに固形潤滑剤を 1 ~ 100 重量部、粒子状防錆顔料を 1 ~ 100 重量部配合してなる膜厚 0.3 ~ 3.0 μm の着色皮膜 (黒色皮膜を除く) を有する溶接可能な着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板。

【化 121】



..... (1)

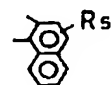
【化 122】



..... (2)

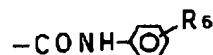
[一般構造式 (1) 中、A は -O- または -COO- を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して H、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表し、X は、

【化 123】



..... (3)

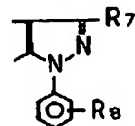
30 { (3) 式中 R_5 は H、
【化 124】



(R_6 は H、 CH_3 、 NO_2 、 OCH_3 、Cl を表す。) を表す。アゾ基はナフタリン環の 1 位に結合している。}

または、

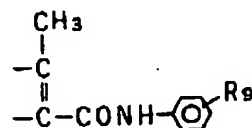
【化 125】



..... (4)

{ (4) 式中 R_7 は H、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 は H、Cl、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。} または、

【化 126】



..... (5)

((5) 式中 R_3 は H、Cl、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、M は Cr、Co、Fe 原子を表し、

【化127】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式 (2) 中、CuPc は銅フタロシアニン残基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立して H、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化128】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。m は 0 ~ 3 の整数、n は 1 ~ 4 の整数を表し、m と n の合計は 2、3 または 4 である。]

【0017】〔9〕 上記〔2〕、〔4〕、〔6〕または〔8〕の着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板において、固形潤滑剤として、ポリオレフィンワックス等の炭化水素系化合物、フッ素樹脂系化合物、脂肪酸アミド系化合物、金属石けん類、二硫化モリブデン等の金属硫化物、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、ポリアルキレングリコールからなる群の中から選ばれる1種または2種以上を含む溶接可能な着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板。

【0018】〔10〕 上記〔3〕、〔4〕、〔7〕、〔8〕または〔9〕の着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板において、粒子状防錆顔料として、難溶性クロム化合物、シリカからなる群の中から選ばれる1種または2種以上を含む溶接可能な着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板。

【0019】

【作用】以下、本発明の詳細とその限定理由を説明する。本発明の着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板は、アルミニウム板またはアルミニウム合金板を出発素材とし、その表面に必要に応じてクロメート皮膜を形成させ、金属板面上または上記クロメート皮膜上に、熱硬化性樹脂をベースとし、これに特定の有機染料を配合した組成物からなる着色皮膜を有するものである。

【0020】本発明は黒色皮膜（着色剤として実質的に黒色染料、黒色顔料等の黒色付与剤のみを含む黒色皮膜）を有する所謂黒色鋼板以外の着色鋼板をその対象としており、したがって、以下に記述する着色鋼板、着色皮膜には、黒色鋼板、黒色皮膜は含まれない。ここで、

本発明では黒色鋼板と区別するため、着色鋼板を明度L値：25超の有彩色、無彩色の着色皮膜を有するものと定義する。但し、後述するように皮膜中に他の色彩の染料と混合して黒色染料を添加することを妨げるものではない。また、一般に着色鋼板は有彩色のものが殆どであるが、上述したように本発明は黒色以外の無彩色系の着色鋼板をその対象から除外するものではない。

【0021】出発素材となるアルミニウム板としては、例えば、1100、1200、1050等の工業用純アルミニウム板があり、また、アルミニウム合金板としては、合金元素として銅、マンガン、珪素、マグネシウム、亜鉛、クロム、ニッケル等の1種以上を含有する、例えば、2002、2117、2036、2037、2038、3004、5052、5182、6009、6010、6015、6016、6111等のアルミニウム合金板がある。なお、一般には上記工業用純アルミニウム板と狭義のアルミニウム合金板を含めて「アルミニウム合金板」と呼称されており、したがって以下の説明においても、便宜上、アルミニウム合金板という場合、同様の意味を有するものとする。

【0022】アルミニウム合金板の表面には、密着性、耐食性向上を目的として、必要に応じてクロム酸処理によるクロメート皮膜が形成される。本発明の着色アルミニウム合金板では、このクロメート皮膜と後述するような特定の着色剤を含む着色皮膜との組み合わせにより、極めて優れた耐食性が得られる。このクロメート皮膜は、クロム付着量 (dry) として $1 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは $10 \sim 80 \text{ mg/m}^2$ (以上、金属クロム換算) とする。クロム付着量が 200 mg/m^2 を超えると加工性、溶接性が劣化する傾向がある。クロメート皮膜には6価のCrが存在したほうが好ましい。6価Crイオンは補修作用があり、下地金属に傷がついた場合そこからの腐食を抑制する作用をする。

【0023】このような下地皮膜のためのクロメート処理は、反応型、塗布型、電解型等の公知のいずれの方法によってもよい。塗布型クロメート処理液は、部分的に還元されたクロム酸溶液を主成分とし、必要に応じて水分散性または水溶性のアクリル樹脂等の有機樹脂及び/又は粒径数 μm ~ 数百 μm のシリカ (コロイダルシリカ、フュームドシリカ) を含有せしめたものである。この場合、3価Crイオン/6価Crイオンの割合は $1/1 \sim 1/3$ 、pH は 1.5 ~ 4.0 (より好ましくは 2 ~ 3) が好ましい。3価Crイオン/6価Crイオンの割合は一般の有機還元剤 (例えば糖類、アルコール類等) や無機還元剤を使用して所定の割合に調節する。また、塗布型クロメート処理としては、ロールコーター法、浸漬法、スプレー法等、いずれの方法を使用してもよい。塗布型クロメート処理では、クロメート処理後水洗することなく乾燥して皮膜を得る。このように水洗することなく乾燥するのは、通常行われる水洗では6価C

rイオンが除去されるためであり、3価Crイオン/6価Crイオンの割合をそのまま安定して維持させ、上部に形成される樹脂皮膜により腐食環境下での6価Crイオンの過剰流出を抑制し、長期間に亘って効果的に不働態化作用を維持させ高耐食性能を得ることができる。

【0024】一方、電解型クロメート処理では、無水クロム酸と、硫酸、リン酸フッ化物またはハロゲン酸素酸等のアニオンの1種または2種以上を含有する浴で陰極電解処理を施し、水洗・乾燥して皮膜を形成せしめる。以上の2つの処理方式によるクロメート皮膜を比較すると、塗布型クロメートは電解型クロメートと比較して皮膜中に6価クロムを多く含有しているため耐食性が優れており、その上、後述するように加熱処理した場合、皮膜が緻密で且つ強固になるため、電解型クロメートに比べより耐食性が良好になる。一方、電解型クロメートは加熱処理の有無に拘らず皮膜の完成度が高いという長所があり、また、皮膜付着量コントロールが容易であるという利点がある。耐食性を考慮すると塗布型クロメートが最も望ましい。

【0025】次に着色皮膜の成分について説明する。本発明における着色皮膜は、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、これに着色剤として特定の錯化合物を含むことをその最大の特徴としている。さらに、本発明では上記成分に加え、着色皮膜の加工性向上を目的として固形潤滑剤を、また耐食性向上を目的として防錆顔料をそれぞれ含有させることができる。着色剤として必要とされる機能は、溶接可能な厚さ(3μm以下)の皮膜において、均一で美麗な色彩を示すことができるという点にある。しかも、その着色剤を十分な外観が得られる混合比で基体樹脂に混合した場合に、着色皮膜に必要とされる他の性能、例えば加工性、耐食性などに悪影響を及ぼすようなものがあってはならない。

【0026】従来、着色剤としては一般に顔料(無機顔料、有機顔料)が用いられており、粒子状の顔料を分散させた塗料が自動車や家電製品の塗装に広く使用されている。このような着色剤として使用される顔料には、例えば、紺青、黄鉛等の無機顔料、キサクリドン顔料、フタロシアニン顔料等の有機顔料がある。しかし、このような顔料を着色剤とする従来の塗膜は、着色剤による十分な隠蔽力を得るためには10μm以上の膜厚が必要であり、このため溶接ができない。すなわち、本発明が目的とする溶接可能な薄い皮膜(3μm以下)において着色剤として顔料を用いると、薄い皮膜中で顔料が接触、凝集するため、十分な隠蔽力が得られず、また、皮膜に光沢がないという問題点がある。また、特に樹脂皮膜の中に顔料を多量に添加すると、皮膜の加工性、密着性が低下し、さらに、顔料粒子の隙間を通して、下地に水が侵入し易いために耐食性が低下するという問題点もある。このように薄い皮膜において着色剤として顔料を用いた場合、良好な外観が得られず、また、特に多量に添加す

ると皮膜の性能を損なうという問題点がある。したがって、従来では溶接可能な薄い皮膜で良好な外観性と耐食性、加工性等の諸性能を併せもつ着色皮膜を得ることは不可能であった。また、上述のような無機顔料および有機顔料を2種類以上組み合わせた場合においても、やはり十分な性能は得られない。

【0027】そこで、本発明者らは、以下の機能を有する着色剤を見出すべく検討を行った。

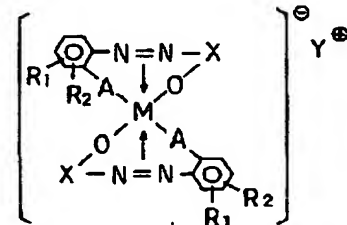
(1) 基体樹脂(熱硬化性樹脂)および溶媒(水系、有機溶剤系を問わず)への溶解または分散が可能であること

(2) 形成された着色皮膜が、溶接可能な薄い厚さ(〜3μm)においてもムラがなく均一でしかも鮮明な色を有すること

(3) 様々な光源に照らされる家電、事務機器等の材料として使用する場合でも色が劣化しないこと、すなわち、良好な耐光堅牢性を有すること

【0028】検討の結果、特定の錯化合物、すなわち、下記一般構造式(1)で表される錯化合物と一般構造式(2)で表される錯化合物が上記機能を満足するものであることを見出した。

【化129】



..... (1)

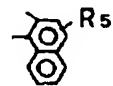
【化130】



..... (2)

【一般構造式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R1、R2はそれぞれ独立してH、Cl、NO2、SO2NH2、CH3を表し、Xは、

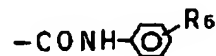
【化131】



..... (3)

{(3)式中R5はH、

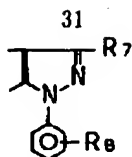
【化132】



(R6はH、CH3、NO2、OCH3、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

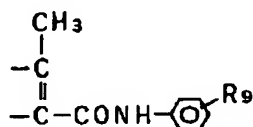
50 【化133】



..... (4)

((4) 式中 R_7 は H 、 CH_3 、 C_2H_5 を表し、 R_8 は H 、 Cl 、 NO_2 、 SO_2NH_2 、 CH_3 を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。) または、

【化 134】



..... (5)

((5) 式中 R_9 は H 、 Cl 、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、 M は Cr 、 Co 、 Fe 原子を表し、

【化 135】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般構造式 (2) 中、 $CuPc$ は銅フタロシアニン残基を表し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立して H 、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化 136】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。 m は 0~3 の整数、 n は 1~4 の整数を表し、 m と n の合計は 2、3 または 4 である。]

【0029】一般構造式 (1) に用いられるジアゾ成分としては、例えば、3-クロロ-2-アミノフェノール、4-クロロ-2-アミノフェノール、3, 5-ジクロロ-2-アミノフェノール、4, 6-ジクロロ-2-アミノフェノール、3, 4, 6-トリクロロ-2-アミノフェノール、4-ニトロ-2-アミノフェノール、5-ニトロ-2-アミノフェノール、6-クロロ-4-ニトロ-2-アミノフェノール、4-クロロ-5-ニトロ-2-アミノフェノール、4-クロロ-6-ニトロ-2-アミノフェノール、4-メチル-2-アミノフェノール、4, 5-ジメチル-2-アミノフェノール、4-メチル-5-ニトロ-2-アミノフェノール、4, 6-ジニトロ-2-アミノフェノール、4-アミノスルホン-2-アミノフェノール、2-アミノ安息香酸、3-クロロ-2-アミノ安息香酸、4-クロロ-2-アミノ安

32

息香酸、5-クロロ-2-アミノ安息香酸、4-ニトロ-2-アミノ安息香酸、4-クロロ-5-ニトロ-2-アミノ安息香酸等があげられる。

【0030】また、一般構造式 (1) に用いられるカップリング成分としては、例えば、2-ヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-3-フェニルカルバモイルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-(2-メチルフェニル)カルバモイルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-(4-クロロフェニル)カルバモイルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-(4-メトキシフェニル)カルバモイルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-(3-ニトロフェニル)カルバモイルナフタレン、或いは、1-フェニル-3-メチルピラゾロン、1-フェニル-3-エチルピラゾロン、1-(4-クロロフェニル)-3-メチルピラゾロン、1-(4-メチルフェニル)-3-メチルピラゾロン、1-(4-ニトロフェニル)-3-メチルピラゾロン、1-(4-アミノスルホンフェニル)-3-メチルピラゾロン、或いは、アセト酢酸アニリド、アセト酢酸-4-クロロアニリド、アセト酢酸-4-メチルアニリド、アセト酢酸-2-ニトロアニリド、アセト酢酸-4-エチルアニリド等が挙げられる。

【0031】一般構造式 (1)、(2) 中の

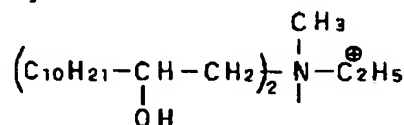
【化 137】



で表される脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムの例としては、次のようなものを挙げるができる。

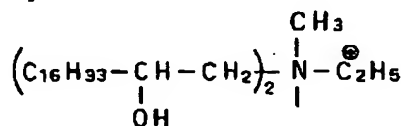
【0032】

30 【化 138】



【0033】

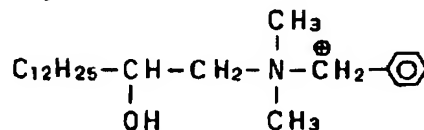
【化 139】



40

【0034】

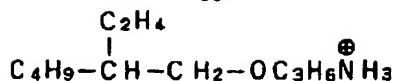
【化 140】



【0035】

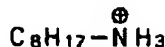
【化 141】

33



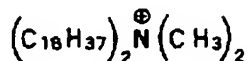
【0036】

【化142】



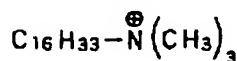
【0037】

【化143】



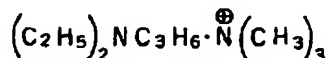
【0038】

【化144】



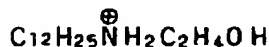
【0039】

【化145】



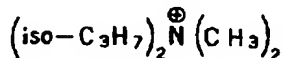
【0040】

【化146】



【0041】

【化147】



【0042】このような特定の錯化合物を着色剤として配合した場合の特徴を以下に述べる。まず、上記錯化合物は厚さが3 μm 以下の薄い皮膜でも、ムラがなく均一で、しかも鮮明で光沢のある外観を付与することが可能となる。これは、着色顔料の場合、薄い皮膜中では顔料どうしの接触・凝集によって十分な隠蔽性が得られず、ムラになったり、光沢のない外観性の悪い皮膜となるのに対し、この錯化合物の場合には、その化学構造特有の性質から、400nm～700nmの可視光領域の電磁波に対して様々の優れた吸収特性を持つために鮮明な色彩を有し、さらに、薄い樹脂皮膜中において分子レベルの非常に細かい状態で均一に溶解（または分散）できるため、ムラのない均一で光沢のある皮膜が形成されるという、この錯化合物特有の性質によるものである。

【0043】また、形成された着色皮膜は、家電用事務機器、OA機器等の材料として室内照明などの様々な光源に照らされた場合にも、色が劣化することがない。これは、この特定の錯化合物が、光源から受ける光のエネルギーによって励起されても、何ら変化することがないという極めて安定な化学構造によるものである。また、従来の反応による着色化技術では、例えばクロメート皮膜のCr化合物特有の色彩しか得られなかったのに対し、本発明では、一般構造式(1)、(2)に示される

34

任意の色彩の錯化合物を選択し、また、これらを2種以上を任意の比率でブレンドすることにより、任意の色調の着色皮膜を形成することができる。

【0044】さらに、形成された着色皮膜は、先に述べた着色顔料を着色剤として配合するよりも、さらには、無添加のクリアー皮膜よりも良好な耐食性を有する。これは、着色顔料の場合には薄い皮膜中にある濃度以上添加すると、顔料粒子が接触して凝集するためにその隙間から水やイオンの透過が促進される等の理由から、耐食性が低下してしまうのに対し、この非導電性の特定の錯化合物は、分子レベルの非常に細かい状態で皮膜中に均一に分散（溶解）し、水やイオンの透過を促進することがなく、むしろ防食効果（絶縁効果）を向上する機能を有するためであると推定される。そして、このような着色皮膜を先に述べたクロメート皮膜の表面に形成することにより、クロメート皮膜と着色皮膜の双方の防食作用の相乗効果により優れた耐食性が得られる。

【0045】また、本発明の着色皮膜はロールコーター等の塗布処理によって形成させることができるため、従来の着色クロメート処理や陽極処理等の処理液との反応による着色化とは異なり、めっき等の金属の溶解が生じないことから、処理液の劣化という従来技術の欠点を克服することが可能となる。このように、着色剤として上述したような特定の錯化合物を用いることにより、優れた機能を持つ従来にはない着色皮膜を形成することが可能となる。

【0046】次に、本発明の着色アルミニウム合金板の着色皮膜において、熱硬化性樹脂に対する、特定の錯化合物の配合比および膜厚の範囲とその限定理由について説明する。特定の錯化合物は熱硬化性樹脂100重量部に対して1～200重量部、好ましくは5～120重量部添加する。また、着色皮膜の膜厚は0.3～3.0 μm 、好ましくは0.7～2.5 μm とする。まず、特定の錯化合物の配合量の上限を熱硬化性樹脂100重量部に対して200重量部、好ましくは120重量部としたのは、配合量がこの上限、特に200重量部を超えると非経済的であるばかりでなく、未溶解の錯化合物が残存するので好ましくないからである。また、配合量の下限を熱硬化性樹脂100重量部に対して1重量部、好ましくは5重量部としたのは、この下限、特に1重量部を下回る配合量では着色の効果が少ないためである。

【0047】次に、膜厚の上限を3.0 μm 、好ましくは2.5 μm とした理由は、膜厚がこの上限、特に3.0 μm を超えるとスポット溶接性が著しく低下するためである。また、膜厚の下限を0.3 μm 、好ましくは0.5 μm とした理由は、膜厚がこの下限、特に0.3 μm を下回ると隠蔽力が不十分となるため、下地が透けてみえたり、色調にムラが生じてしまうからである。図1は、以上のような本発明の規定範囲をまとめたものである。

【0048】本発明の着色アルミニウム合金板の着色皮膜の基体樹脂は熱硬化性樹脂である。基体樹脂をこのような樹脂に規定したのは、熱可塑性樹脂を使用した場合、形成された着色皮膜の耐傷付性に問題が生じるからである。熱硬化性樹脂としては、例えば、アクリル系共重合体樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリブタジエン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂、およびこれら樹脂の2種以上の混合物、他のモノマーとの付加縮合物若しくは他の樹脂による変性誘導体などが挙げられる。これらのうち、アクリル系共重合体樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂などが好適である。

【0049】上記アクリル系共重合体は、通常の不飽和エチレン性単量体を用い、溶液重合法、エマルジョン重合法または懸濁重合法等によって合成される樹脂類であって、メタクリレート系、アクリルニトリル、スチレン、アクリル酸、アクリルアミド、ビニルトルエン等の硬質の単量体を必須成分とし、これに樹脂の硬さ、柔軟性、架橋性を付与する目的で不飽和ビニル単量体を適宜配合することによって得られる。また、この樹脂を他のアルキド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などによって変性させた樹脂とすることもできる。また、アルキド樹脂は、通常の合成方法によって得られる公知のものを使用することができ、例えば、油変性アルキド樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、フェノール変性アルキド樹脂、スチレン化アルキド樹脂、シリコン変性アルキド樹脂、アクリル変性アルキド樹脂、オイルフリーアルキド樹脂（ポリエステル樹脂）などを挙げることができる。

【0050】エポキシ樹脂としては、エピクロロヒドリン型、グリシジルエーテル型等のストレートエポキシ樹脂、脂肪酸変性エポキシ樹脂（エポキシエステル樹脂）、多塩基性酸変性エポキシ樹脂、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂、アルキド（またはポリエステル）変性エポキシ樹脂、ポリブタジエン変性エポキシ樹脂、フェノール変性エポキシ樹脂、アミンもしくはポリアミン変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂などが用いられる。フッ素樹脂としては、フルオロオレフィン系共重合体のものがあり、これには例えば、モノマーとしてアルキルビニルエーテル、シンクロアルキルビニルエーテル、カルボン酸変性ビニルエステル、ヒドロキシアルキルアリルエーテル、テトラフルオロプロピルビニルエーテル等と、フッ素モノマー（フルオロオレフィン）との共重合体がある。これらフッ素樹脂を用いた場合、優れた耐候性を期待できる。

【0051】アクリルシリコン樹脂としては、主剤としてアクリル系共重合体の側鎖又は末端に加水分解性アルコキシシリル基を含み、これに硬化剤を配合したものである。これらアクリルシリコン樹脂を用いた場合、優れた耐候性を期待できる。これらの樹脂に対して、公知の所定の硬化剤が用いられる。この硬化剤としては、例え

ば、メラミン、ブロックイソシアネート、尿素樹脂などがある。以上述べた本発明の着色アルミニウム合金板の着色皮膜は、そのままでも必要な特性を十分備えたものであるが、以下に述べる添加剤を添加することにより、より優れた特性が得られる。

【0052】まず、着色皮膜に良好な自己潤滑性を付与するために、皮膜組成物に固形潤滑剤を加えることが望ましい。本発明に適用できる固形潤滑剤としては、以下のようなものがあげられる。

10 ・炭化水素系滑剤類；例えば天然のパラフィン、合成パラフィン、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、塩素化炭化水素等

・フッ素樹脂；例えば、ポリフルオロエチレン樹脂、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリ4フッ化エチレン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂等

・脂肪酸アミド系滑剤；例えば、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、オレイン酸アミド、エシル酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド等

20 ・金属石けん類；例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛、ラウリン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム等

・金属硫化物類；二硫化モリブデン、二硫化タングステン

・その他；グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、グリース、アルカリ金属硫酸塩等

【0053】但し、固形潤滑剤は、その添加によって着色皮膜の色彩に影響を及ぼさないものが好ましい。例えば、無彩色の炭化水素系滑剤類、フッ素樹脂等はいずれの色彩の着色皮膜にも適用することができるが、黒色系の二硫化モリブデンは暗色系の着色皮膜にのみ適用するといった配慮が必要である。上記固形潤滑剤は、熱硬化性樹脂100重量部に対して1～100重量部、好ましくは3～60重量部の範囲で配合する。配合量が3重量部未満、特に1重量部未満であると、固形潤滑剤添加による着色皮膜の潤滑向上効果が乏しく、一方、60重量部超、特に100重量部超であると、硬化後の着色皮膜の強度が低下し、皮膜の一部がプレス加工の型に付着するため適当でない。

40 【0054】基体樹脂と特定の錯化合物からなる着色皮膜組成物を塗布して得られた着色皮膜は、下地アルミニウム合金板の防食効果および必要に応じて形成させたクロメート皮膜との相乗効果により十分な耐食性を有しているが、加工部における耐食性を一層向上させるために、着色皮膜組成物中に粒子状防錆顔料を添加することができ、これによってより一層優れた耐食性が得られ、且つ着色アルミニウム合金板の用途も広がるので好ましい。粒子状防錆顔料としては、難溶性クロム酸塩、シリカの中から選ばれる1種または2種以上が用いられる。

50 難溶性クロム酸塩としては、クロム酸バリウム（BaC

rO_4)、クロム酸ストロンチウム (SrCrO_4)、クロム酸鉛 (PbCrO_4)、クロム酸亜鉛 ($\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$)、クロム酸カルシウム (CaCrO_4)、クロム酸亜鉛カリウム ($\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、クロム酸銀 (AgCrO_4) がある。

【0055】本発明で使用するシリカとしては、乾式シリカ (例えば、日本アエロジル (株) 製の AEROSIL 130、AEROSIL 200、AEROSIL 300、AEROSIL 380、AEROSIL R972、AEROSIL R811、AEROSIL R805、AEROSIL R974 等)、コロイダルシリカ (例えば、日産化学工業 (株) 製の MA-ST、IPA-ST、NBA-ST、IBA-ST、EG-ST、XBA-ST、ETC-ST、DMAC-ST 等)、湿式シリカ・沈降法 (例えば、徳山曹達 (株) 製 T-32 (S)、K-41、F-80)、湿式シリカ・ゲル法 (例えば、富士デヴィソン化学 (株) 製サイロイド 244、サイロイド 150、サイロイド 72、サイロイド 65、SHIELDDEX 等) などを使用することができる。また、上記のシリカを 2 種以上混合して使用することも可能である。但し、防錆顔料は、その添加によって着色皮膜の色彩に及ぼす影響が小さい方が好ましい。

【0056】以上の防錆顔料を 1 種または 2 種以上、上記着色皮膜組成物にその構成成分として配合する。防錆顔料の配合量は、熱硬化性樹脂 100 重量部に対して 1～100 重量部、好ましくは 3～60 重量部の範囲とする。防錆顔料の配分量が前記下限、特に 1 重量部を下回ると、防錆顔料を配合したことによる防錆効果が現れず、一方、配合量が前記上限、特に 100 重量部を超えると、防錆顔料が過剰となるため、着色皮膜の潤滑性が低下するのみならず、表面の光沢が低下したり、色彩が著しく変化するという問題を生じる。

【0057】また、上記固形潤滑剤と粒子状防錆顔料とを複合添加すれば、加工性、加工部の耐食性ともに優れた着色皮膜を形成することが可能となる。その際、基体樹脂 100 重量部に対し、固形潤滑剤および粒子状防錆顔料はそれぞれ 1～100 重量部、好ましくは 3～60 重量部の範囲で添加される。また、着色皮膜の色調および光沢を好みに応じて調整するため、他の顔料 (無機顔料、有機顔料) を添加してもよい。例えば、無機顔料 (紺青、黄鉛、白色酸化チタン等)、有機顔料 (キナクリドン、キノフタロン、イソインドリノン、金属錯体顔料、アゾ顔料等) を添加することにより、隠蔽力を向上させてより深みのある色彩にしたり、色調を調整したり、或いは光沢度を調整したりすることができる。また、前述の一般構造式 (1)、(2) 以外の着色効果をもつ有機化合物を添加して色調を調整してもよい。

【0058】以上の着色皮膜は、その組成物を必要に応じて溶剤で希釈し、ロール絞り、ロールコーター、或いはエアナイフ等の方法により所定膜厚に塗布した後、板温 80～300℃ (好ましくは 120～250℃) で加

熱硬化させることにより得られる。塗布方法および焼付方法は一般的な方法で行われ、特に制限はないが、本発明の着色アルミニウム合金板の製造では、鉄鋼メーカーが有する高耐食性表面処理鋼板を製造するためのコーティング設備がそのまま使用できるという大きなメリットがある。

【0059】

【実施例】実施例 1～実施例 4 を以下に示す。これら実施例では、各アルミニウム合金板をアルカリ脱脂後、水洗・乾燥し、これに必要に応じて塗布型クロメート処理液をロールコーターで塗布し或いは電解クロメート処理を行い、次いで、着色剤を添加した樹脂組成物をロールコーターで塗布した後、所定温度で加熱焼付し空冷した。

【0060】上記塗布型クロメート処理および電解クロメート処理の各条件は以下の通りである。

・塗布型クロメート処理条件

3価 Cr イオン : 6価 Cr イオン = 2 : 3、pH = 2.5 (KOH で pH 調整)、固形分 20 g/l のクロメート処理液を常温でロールコーターにて塗布後乾燥した。

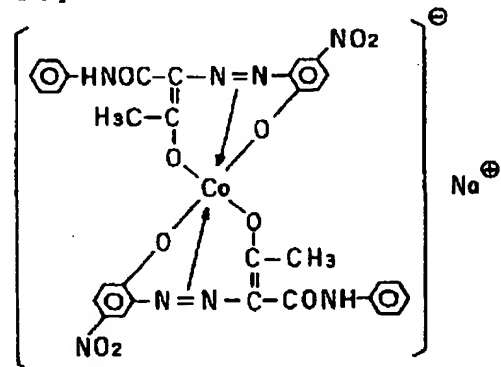
・電解クロメート処理条件

CrO_3 : 50 g/l、 H_2SO_4 : 0.5 g/l、浴温 50℃ の浴により、電流密度 4.9 A/dm²、電解時間 20 秒で陰極電解処理し、水洗・乾燥した。

【0061】表 1 ないし表 5 は、各実施例において用いられたアルミニウム合金板、着色皮膜形成用の基体樹脂、着色剤、固形潤滑剤および粒子状防錆顔料を示し、また、表 6～表 13 は各実施例のアルミニウム合金板の構成と特性を示している。着色皮膜形成用組成物は、表 2～表 5 に示す成分を表 6 以下に示す配合量で配合したもので、必要に応じて溶剤を添加して希釈した。また、表 3 中の着色剤 No. 1～No. 10 (いずれも錯化合物) の構造式は以下の通りである。

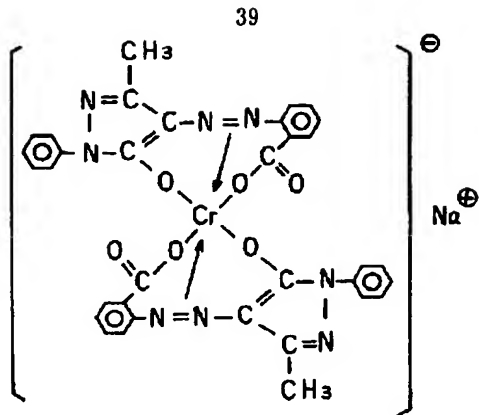
【0062】着色剤 No. 1 :

【化 148】



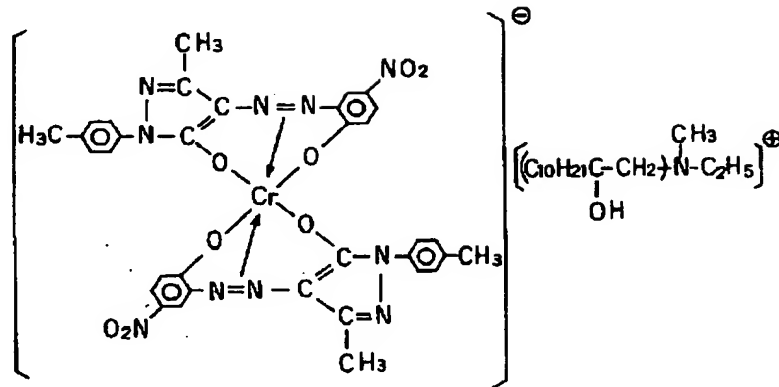
【0063】着色剤 No. 2 :

【化 149】



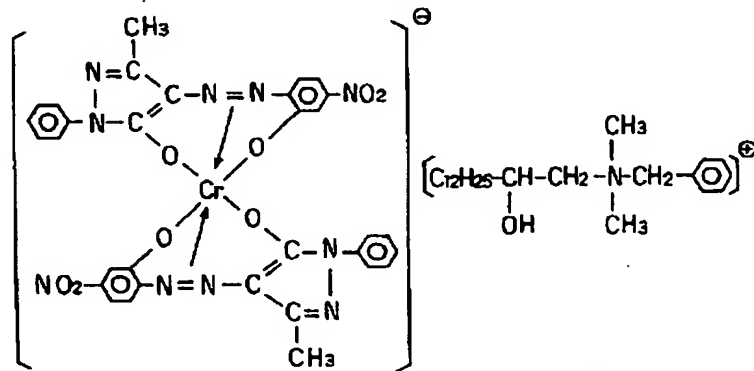
【0064】着色剤No. 3 :
【化150】

10



【0065】着色剤No. 4 :

【化151】

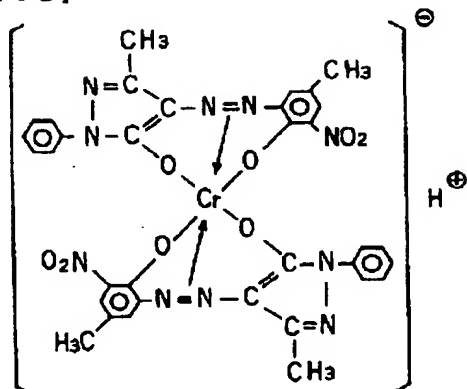


【0066】着色剤No. 5 :

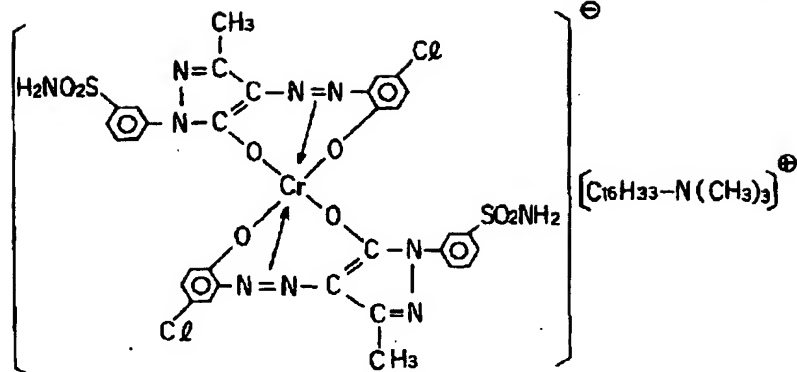
【化152】

【0067】着色剤No. 6 :

【化153】

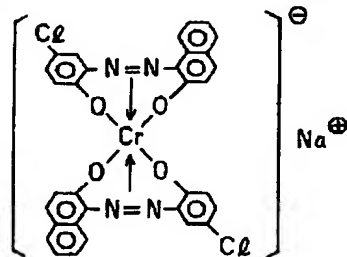


40



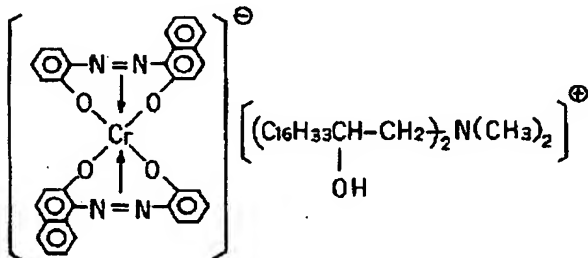
【0068】着色剤No. 7:

【化154】



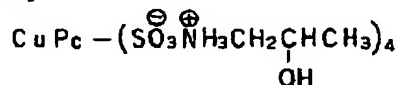
【0069】着色剤No. 8:

【化155】



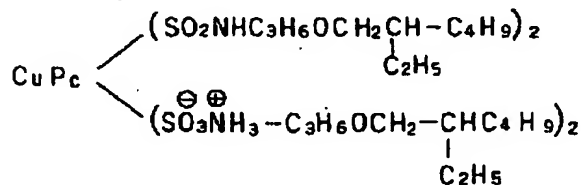
【0070】着色剤No. 9:

【化156】



【0071】着色剤No. 10:

【化157】



【0072】なお、上記着色剤の合成方法の代表例として、着色剤No. 1、No. 2、No. 4、No. 7、No. 10の実験室にて行われた合成例を以下に示す。

〔着色剤No. 1の合成方法〕

(中間化合物の合成) 水150mlに15.4gの4-

ニトロ-2-アミノフェノールを仕込み、攪拌しながら35%塩酸23.6gを注加する。10℃以下に冷却して、水20ml、亜硝酸ソーダ7.2gの水溶液を注加する。同温度でさらに2時間攪拌した後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸の添加により分解させ、ジアゾニウム液を調整する。水150mlにアセトアセトアニリド17.8gを仕込み、48%苛性ソーダ9.2gと酢酸ソーダ10gを加え、攪拌溶解する。この中に碎水を加え10℃以下に保ちながら、ジアゾニウム液を注加しカップリング反応を行う。反応終了後、濾過し、130gの中間化合物を得た。

(錯塩化反応) 水400mlに上記中間化合物を仕込み、塩化コバルト(6水塩)17.1gを仕込み、48%苛性ソーダでpH9~10に調整し、90~100℃で3時間反応後、冷却、濾過、乾燥して目的物36gを得た。

【0073】〔着色剤No. 2の合成方法〕

(中間化合物の合成) 水150mlにアントラニル酸16.6gを仕込み、攪拌しながら35%塩酸24.8gを仕込む。10℃以下に冷却しながら、水20ml、亜硝酸ソーダ7.2gの水溶液を注加する。同温度でさらに2時間攪拌した後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸で分解してジアゾニウム液を調整する。水170mlに1-フェニル-3-メチルピラゾロン18.1gを仕込み、攪拌しながら48%苛性ソーダ9.2g、酢酸ソーダ14gを加え溶解する。その中に碎水を加え10℃以下に保ちながらジアゾニウム液を注加してカップリング反応を行なう。反応終了後、濾別し中間化合物92gを得た。

(錯塩化反応) 水150mlに中間化合物92gを仕込み、これに40%硫酸クロム29.5g、サリチル酸20g及び苛性ソーダで調整したサリチル酸クロム液をpH9~10に加え、90~100℃で約10時間反応した。冷却後、濾別、洗浄、乾燥して目的物34gを得た。

【0074】〔着色剤No. 4の合成方法〕

(中間化合物の合成) 水150mlに15.4gの5-ニトロ-2-アミノフェノールを仕込み、攪拌しながら35%塩酸23.6gを注加する。10℃以下に冷却し

ながら水 20 ml、亜硝酸ソーダ 7.2 g の水溶液を注加する。同温度でさらに 2 時間攪拌した後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸の添加により分解させ、ジアゾニウム液を調整する。水 150 ml に 1-フェニル-3-メチルピラゾロン 18.1 g を仕込み、攪拌しながら 48 % 苛性ソーダ 9.2 g、酢酸ソーダ 13.6 g を加え溶解する。この中に砕水を加え、10℃以下に保ちながらジアゾニウム液を注加しカップリング反応を行なう。反応終了後、濾別し中間化合物 (I) 90 g を得た。

(錯塩化反応) 水 150 ml に中間化合物 (I) 90 g を仕込み、これに着色剤 No. 2 の合成方法で示したのと同量のサリチル酸クロム液を加え、90~100℃で 20 時間反応を行い、冷却後、濾過、乾燥させ、39 g の中間化合物 (II) を得た。

(アミン化) 39 g の中間化合物 (II) を水 300 ml に分散後、N,N-ジメチル-N-ベンシル-2-ヒドロキシテトラデシルアンモニウムクロリド 20.2 g を加え pH 6~7 に調整し、60~70℃で 2 時間反応した。冷却後、濾過、乾燥して目的物 56 g を得た。

【0075】〔着色剤 No. 7 の合成方法〕

(中間化合物の合成) 水 170 ml に 14.5 g の 4-クロロ-2-アミノフェノールを仕込み、攪拌しながら 35 % 塩酸 24 g を加える。この溶液を 5℃以下に保ちながら亜硝酸ソーダ 7.2 g を少しずつ添加する。同温度でさらに 2 時間攪拌した後、過剰の亜硝酸を尿素で分解してジアゾニウム液を調整した。水 160 ml に 14.9 g の B-ナフトールを加え、攪拌しながら苛性ソーダ 4 g と炭酸ソーダ 5.3 g を加え、カップラー液を調整する。カップラー液に砕水を投入して、5℃以下で先に調整したジアゾニウム液を注加し、カップリングを行う。カップリング終了後、濾別し中間化合物を得る。

(錯塩化反応) 水 150 ml に上記中間化合物を分散し、これに 40 % 硝酸クロム 29.5 g、サリチル酸 20 g 及び苛性ソーダで調整したサリチル酸クロム液を加え、90~100℃で 8 時間反応して、冷却後、濾別、乾燥して目的物 32 g を得た。

【0076】〔着色剤 No. 10 の合成方法〕クロルスルホン酸 182 g に 20~25℃で銅フタロシアニン 24 g を加え 110~140℃で 4 時間反応し、80℃まで冷却後、塩化チオニル 48.5 g を徐々に注加し、70~80℃で 2 時間反応する。冷却後、食塩を含む水中に注加し、析出した結晶を濾別する。ウェットケーキを水に分散させ、炭酸ソーダで pH 4~5 に調整し、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン 16.4 g を入れ、炭酸ソーダで pH 9 に調整後、暫く攪拌しスルホンアミド化を終了する。次いで苛性ソーダで pH を 12 に上げ、70~80℃で 2 時間攪拌する。加水分解後、塩酸で鉍酢酸性にした後、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン 16.4 g を加え、60℃で 2 時間反応する。冷却後濾過し、乾燥して目的物

60 g を得た。

【0077】また、着色アルミニウム合金板の試験は以下のようにして行った。

(1) 外観評価

得られた着色皮膜の外観、特に色調のムラについて、目視による評価を行なった。その評価基準は以下の通りである。

◎ : 均一で美しい外観

○ : ほぼ均一で美麗である

△~× : 表面が粗く光沢がない、又は色調にムラが生じて美麗でない。

(2) 光沢度

スガ試験機株式会社製の光沢度計を用いて、入射角、反射角 60° の光沢度を測定した。光沢度の数値が大きいほど高光沢である。

【0078】(3) 溶接性試験

以下の条件でスポット溶接を行い、連続打点数で評価を行った。

電極 : Cr-Cu、D 型

20 電極径 : 6 mm φ

溶接電流 : 10 kA

通電加圧力 : 200 kg

通電時間 : 12 サイクル / 60 Hz

また、その評価基準は以下の通りである。

◎ : 400 打点以上

○ : 200 打点以上

× : 200 打点未満

【0079】(4) 平板部の耐食性試験

30 平板部の塩水噴霧試験 (JIS-Z-2371) を 480 時間行った。

◎ : 錆発生なし

○ : 錆発生面積率 10 % 未満

× : 錆発生面積率 10 % 以上

【0080】(5) 着色皮膜の密着性

着色皮膜面に 1 mm 間隔で 100 個のゴバン目を刻み、接着テープをこのゴバン目に貼着・剥離することにより行った。その評価基準は以下の通りである。

◎ : 剥離面積 0 %

○ : 剥離面積 10 % 未満

40 △ : 剥離面積 10 % 以上、20 % 未満

× : 剥離面積 20 % 以上

【0081】(6) プレス成形性試験

ブランク径 φ 120 mm、ダイス径 φ 50 mm で 10 mm 押出しによるハット絞り加工を行い、着色アルミニウム合金板の側面加工部を接着テープで剥離し、皮膜のテープへの剥離の程度および着色皮膜の外観の変化について評価を行なった。その評価基準は以下の通りである。

◎ : 粉状剥離が全くない。

50 +○ : 局部的に若干の粉状剥離が生じるが、着色皮膜の外観はほとんど変わらない。

- : 粉状剥離によりテープが極く薄く着色するが、着色皮膜の外観はほとんど変わらない。
 -○ : 粉状剥離によりテープが薄く着色し、着色皮膜の外観がわずかに白色化する。
 △ : 粉状剥離によりテープが着色し、着色皮膜の白色化が目立つ。
 × : 粉状剥離によりテープが著しく着色し、着色皮膜が完全に剥離する。

【0082】(7) 耐光堅牢度

着色皮膜を J I S L-0842 第2露光法によりフェードメーター照射し、ブルースケールで等級判定を行った。その評価基準は以下の通りである。

- ◎ : ブルースケール 7~8級
 ○ : ブルースケール 5~6級
 △ : ブルースケール 3~4級
 × : ブルースケール 1~2級

【0083】〔実施例1〕異なる着色剤を配合した着色皮膜を有する本発明材について、外観、光沢度、溶接性、加工性、密着性、耐食性および耐光堅牢性を調べた。また、比較材についても同様の測定・試験を行った。その結果を表6および表7に示す。この実施例では、着色皮膜の組成は基体樹脂100重量部に対して着色剤を70重量部で一定とし、また、皮膜厚も1.5μmで一定とした。表7によれば、着色剤として特定の錯

化合物を用いた本発明材は、溶接可能な皮膜厚さの範囲で目標とする外観と光沢度が得られている。これに対し、着色顔料を用いている比較材は、溶接可能な皮膜厚さの範囲では外観、光沢度ともに悪く、しかも、プレス成形性、耐食性、密着性がいずれも劣っている。

【0084】〔実施例2〕着色剤として特定の錯化合物を用い、着色皮膜の膜厚および着色剤の配合量が各特性に及ぼす影響を調べた。その結果を表8および表9に示す。図2は、実施例(2)および比較例(2)の溶接性の測定結果をまとめたもので、溶接性は皮膜厚が2.5μmを超えると低下し始め、特に3.0μmを超える皮膜厚では適切な溶接が不可能になることが判る。

【0085】〔実施例3〕着色剤として特定の錯化合物を用い、クロメート皮膜の付着量および着色皮膜を構成する基体樹脂の種類が各特性に及ぼす影響を調べた。その結果を表10および表11に示す。

【0086】〔実施例4〕着色剤として特定の錯化合物を用い、且つ添加剤として固形潤滑剤、粒子状防錆顔料を含む着色アルミニウム合金板について、各特性を調べた。同時に、固形潤滑剤および粒子状防錆顔料の配合量が各特性に及ぼす影響も調べた。その結果を表12および表13に示す。

【0087】

【表1】

No.	合金名	質 別
1	2002	T4
2	2117	T4
3	2036	T4
4	2037	T4
5	2038	T4

【0088】

【表2】

No.	基 体 樹 脂	商 品 名 等
1	アミン変性エポキシ樹脂	特開昭 6 4 - 8 0 3 3 号 第 3 表 No. 2 に記載の樹脂
2	フッ素樹脂	東亜ペイント(株)製 ニューガーマット# 3 0 0 0
3	フェノキシ樹脂	東都化成(株)製 フェノトート

No. 1, 2 : 有機溶剤可溶性熱硬化性樹脂

No. 3 : 有機溶剤可溶性熱可塑性樹脂

【0089】

【表 3】

表 3

No.	色 彩	着 色 剤	種 類
1	黄色	錯化合物	明細書記載の構造式
2	黄色	錯化合物	明細書記載の構造式
3	橙色	錯化合物	明細書記載の構造式
4	赤色	錯化合物	明細書記載の構造式
5	赤色	錯化合物	明細書記載の構造式
6	赤色	錯化合物	明細書記載の構造式
7	紫色	錯化合物	明細書記載の構造式
8	紫色	錯化合物	明細書記載の構造式
9	青色	錯化合物	明細書記載の構造式
10	青色	錯化合物	明細書記載の構造式
11	緑色	錯化合物	№ 1 と № 9 を 1 : 1 (重量比) で配合したもの
12	橙色	錯化合物	№ 1 と № 4 を 1 : 1 (重量比) で配合したもの
13	黄色	有機顔料	キノフタロン
14	赤色	有機顔料	キナクリドン

No.	固 形 潤 滑 剤
1	ポリエチレンワックス (三洋化成(株)製 サンワックス 151-P)
2	ポリ4フッ化エチレン粉末 (ヘキストジャパン(株)製 ホスタフロンTF9202)

【0091】

【表5】

No.	粒 子 状 防 錆 顔 料
1	クロム酸バリウム (菊池色素工業(株)製)
2	クロム酸ストロンチウム (菊池色素工業(株)製)
3	疎水性超微粒子シリカ (日本アエロジル(株)製 R811)

【0092】

【表6】

表 6 (実施例 1)

No.	基板 *1	クロメート皮膜		基 体 樹 脂 *2	着 色 皮 膜								皮 膜 厚 (μm)	焼付 温度 ($^{\circ}\text{C}$)
		種 類	ク ロ ム 付 着 量 (mg/m^2)		添 加 剤 1		添 加 剤 2		添 加 剤 3					
					種 類 *3	添 加 割 合 ($\%$) *4	種 類 *5	添 加 割 合 ($\%$) *6	種 類 *7	添 加 割 合 ($\%$) *8				
1	1	塗布型	50	1	1	70	—	—	—	—	—	1.5	210	
2	"	"	"	"	2	"	—	—	—	—	—	"	"	
3	"	"	"	"	3	"	—	—	—	—	—	"	"	
4	"	"	"	"	4	"	—	—	—	—	—	"	"	
5	"	"	"	"	5	"	—	—	—	—	—	"	"	
6	"	"	"	"	6	"	—	—	—	—	—	"	"	
7	"	"	"	"	7	"	—	—	—	—	—	"	"	
8	"	"	"	"	8	"	—	—	—	—	—	"	"	
9	"	"	"	"	9	"	—	—	—	—	—	"	"	
10	"	"	"	"	10	"	—	—	—	—	—	"	"	
11	"	"	"	"	11	"	—	—	—	—	—	"	"	
12	"	"	"	"	12	"	—	—	—	—	—	"	"	
1	"	"	"	"	13	"	—	—	—	—	—	"	"	
2	"	"	"	"	14	"	—	—	—	—	—	"	"	
本 発 明 例														
比 較 例														

55

56

表 7 [実施例 1]

No.	色 調	外 観	光 沢 度	溶 接 性	密 着 性	プレス 加工性	平板部の 耐食性	耐光堅牢性
1	黄	◎	50	◎	◎	○	◎	◎
2	"	◎	"	◎	◎	○	◎	◎
3	橙	◎	"	◎	◎	○	◎	◎
4	赤	◎	"	◎	◎	○	◎	◎
5	"	◎	"	◎	◎	○	◎	◎
6	"	◎	"	◎	◎	○	◎	◎
7	紫	◎	"	◎	◎	○	◎	◎
8	"	◎	"	◎	◎	○	◎	◎
9	青	◎	"	◎	◎	○	◎	◎
10	"	◎	"	◎	◎	○	◎	◎
11	緑	◎	"	◎	◎	○	◎	◎
12	橙	◎	"	◎	◎	○	◎	◎
1	黄	△	5	◎	△	x	x	◎
2	赤	△	"	◎	△	x	x	◎

【0094】

【表 8】

表 8 [実施例 2]

No.	原板 *1	クロメート皮膜		着色皮膜								皮膜厚 (μm)	焼付 温度 ($^{\circ}\text{C}$)
		種類	クロム 付着量 (mg/m^2)	基 体 樹 脂 *2	添加剤 1		添加剤 2		添加剤 3				
					種 類 *3	添 加 割 合 (部) *4	種 類 *5	添 加 割 合 (部) *6	種 類 *7	添 加 割 合 (部) *8			
本 発 明 例	1	1	塗布型	50	1	1	70	—	—	—	—	0.3	210
	2	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	1.0	"
	3	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	2.5	"
	4	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	3.0	"
	5	"	"	"	"	"	1	—	—	—	—	1.5	"
	6	"	"	"	"	"	5	—	—	—	—	"	"
	7	"	"	"	"	"	120	—	—	—	—	"	"
	8	"	"	"	"	"	200	—	—	—	—	"	"
比 較 例	1	"	"	"	"	"	70	—	—	—	—	0.2	"
	2	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	3.5	"
	3	"	"	"	"	"	0.1	—	—	—	—	1.5	"
	4	"	"	"	"	"	250	—	—	—	—	"	"

本 発 明 例

比 較 例

表9 [実施例2]

N _{o.}	色調	外観	光沢度	溶接性	密着性	プレス加工性	平板部の耐食性	耐光堅牢性
1	黄	○	40	◎	◎	○	◎	◎
2	"	◎	50	◎	◎	○	◎	◎
3	"	◎	70	◎	◎	○	◎	◎
4	"	◎	80	○	◎	○	◎	◎
5	"	○	60	◎	◎	○	◎	◎
6	"	◎	"	◎	◎	○	◎	◎
7	"	◎	"	◎	◎	○	◎	◎
8	"	◎	"	◎	◎	○	◎	◎
1	"	×	34	◎	◎	—	—	—
2	"	◎	82	×	◎	—	—	—
3	"	×	60	◎	◎	—	—	—
4	"	×	15	◎	×	—	—	—

表 10 [実施例 3]

No.	原板 *1	クロムコート皮膜		着色皮膜						皮膜厚 (μm)	焼付 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	
		種類	クロム 付着量 (mg/m^2)	基 体 樹 脂 *2	添加剤 1		添加剤 2		添加剤 3			
					種 類 *3	添 加 割 合 (部) *4	種 類 *5	添 加 割 合 (部) *6	種 類 *7			添 加 割 合 (部) *8
本 発 明 例												
1	1	—	—	1	70	—	—	—	—	1.5	210	
2	"	塗布型	10	"	"	—	—	—	—	"	"	
3	"	"	30	"	"	—	—	—	—	"	"	
4	"	"	150	"	"	—	—	—	—	"	"	
5	"	"	200	"	"	—	—	—	—	"	"	
6	"	電解型	50	"	"	—	—	—	—	"	"	
7	"	塗布型	"	2	"	—	—	—	—	"	"	
8	2	"	"	1	"	—	—	—	—	"	"	
9	3	"	"	"	"	—	—	—	—	"	"	
10	4	"	"	"	"	—	—	—	—	"	"	
11	5	"	"	"	"	—	—	—	—	"	"	
1	1	"	500	"	"	—	—	—	—	"	"	
2	"	"	50	3	"	—	—	—	—	"	"	
比較例												

62

表 111 (実施例 3)

N ^o .	色調	外観	光沢度	溶接性	密着性	プレス加工性	平板部の耐食性	耐光堅牢性	備考
1	黄	◎	60	◎	△	○	○	◎	
2	"	◎	"	◎	◎	○	◎	◎	
3	"	◎	"	◎	◎	○	◎	◎	
4	"	◎	"	◎	◎	○	◎	◎	
5	"	◎	"	◎	◎	○	◎	◎	
6	"	◎	"	◎	◎	○	◎	◎	
7	"	◎	"	◎	◎	○	◎	◎	
8	"	◎	"	◎	◎	○	◎	◎	
9	"	◎	"	◎	◎	○	◎	◎	
10	"	◎	"	◎	◎	○	◎	◎	
11	"	◎	"	◎	◎	○	◎	◎	
12	"	◎	"	◎	◎	○	◎	◎	
1	"	◎	"	×	△	△	◎	◎	
2	"	◎	"	◎	○	△～×	◎	◎	傷付易い

表 12 [実施例 4]

No.	原板 *1	クロメート皮膜		着色皮膜								皮膜厚 (μm)	焼付 温度 (℃)
		種類	クロム 付着量 (mg/m ²)	基 体樹脂 *2	添加剤 1		添加剤 2		添加剤 3				
					種類 *3	添加 割合 (部) *4	種類 *5	添加 割合 (部) *6	種類 *7	添加 割合 (部) *8			
本 発 明 例	1	1	塗布型	50	1	1	70	1	1	—	—	1.5	210
	2	"	"	"	"	"	"	"	3	—	—	"	"
	3	"	"	"	"	"	"	"	20	—	—	"	"
	4	"	"	"	"	100	"	"	60	—	—	2.5	"
	5	"	"	"	"	120	"	"	100	—	—	"	"
	6	"	"	"	"	70	"	—	—	1	1	1.5	"
	7	"	"	"	"	"	"	—	—	"	3	"	"
	8	"	"	"	"	"	"	—	—	"	20	"	"
	9	"	"	"	"	"	100	—	—	"	60	2.5	"
	10	"	"	"	"	"	120	—	—	"	100	"	"
	11	"	"	"	"	"	70	—	—	2	20	1.5	"
	12	"	"	"	"	"	"	—	—	3	"	"	"
	13	"	"	"	"	"	"	1	20	1	"	"	"
比較例	1	"	"	"	"	"	"	"	150	—	—	"	"
	2	"	"	"	"	"	"	—	—	1	150	"	"

本 発 明 例

比 較 例

表 13 [実施例 4]

No.	色 調	外 観	光 沢 度	溶 接 性	密 着 性	プレス 加工性	平板部の 耐食性	耐光堅牢性
1	黄	◎	60	◎	◎	○+	◎	◎
2	"	◎	58	◎	◎	◎	◎	◎
3	"	◎	50	◎	◎	◎	◎	◎
4	"	◎	40	◎	◎	◎	◎	◎
5	"	◎	35	◎	○	○+	◎	◎
6	"	◎	60	◎	◎	○	◎	◎
7	"	◎	58	◎	◎	○	◎	◎
8	"	◎	50	◎	◎	○	◎	◎
9	"	◎	40	◎	◎	○	◎	◎
10	"	◎	35	◎	○	○-	◎	◎
11	"	◎	50	◎	◎	○	◎	◎
12	"	◎	"	◎	◎	○	◎	◎
13	"	◎	"	◎	◎	◎	◎	
1	"	△~×	15	◎	△	○-	◎	◎
2	"	△~×	"	◎	△	△	○	◎
本 発 明 例								
比 較 例								

【0100】なお、表6、表8、表10および表12において*1~*8が付された各項目の数字若しくは数値は以下のような内容を示している。

*1： 表1に記載のアルミニウム合金板のNo.

*2： 表2に記載の基体樹脂のNo.

*3： 表3に記載の着色剤のNo.

*4： 基体樹脂100重量部に対する着色剤の重量部を表わす。

*5： 表4に記載の固形潤滑剤のNo.

*6： 基体樹脂100重量部に対する固形潤滑剤の重量部を表わす。

50 *7： 表5に記載の粒子状防錆顔料のNo.

*8: 基体樹脂100重量部に対する粒子状防錆顔料の重量部を表わす。

【0101】

【発明の効果】以上述べた本発明によれば、着色皮膜が従来の塗装されたアルミニウム板またはアルミニウム合金板よりも薄膜（ $3\mu\text{m}$ 以下）であるため溶接が可能であり、しかも均一な色調で光沢のある外観の優れた着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板が得られる。また、この着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板は、外観、溶接性だけでなく着色皮膜の密着性、加工性、耐食性、耐光堅牢性にも優れている。さら

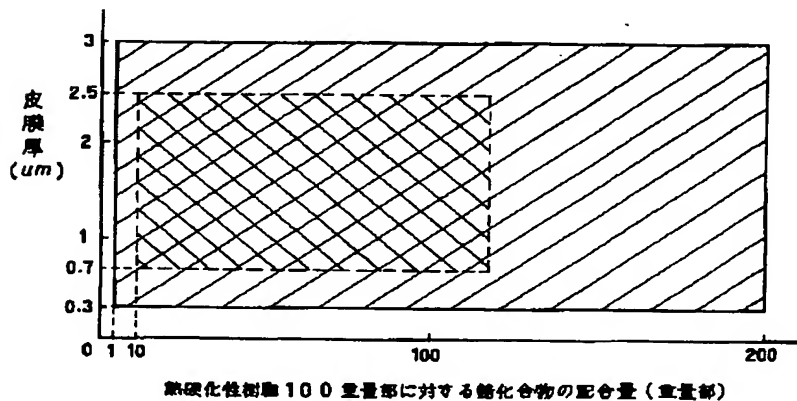
に、既存ロールコーター設備等による塗布および焼付で製造することができるため、陽極酸化処理による着色アルミニウム合金板等と比較して短時間で製造でき、生産性を大きく向上させることができるので、諸性能、生産性の両面で極めて優れた着色アルミニウム板または着色アルミニウム合金板を提供できるものである。

【図面の簡単な説明】

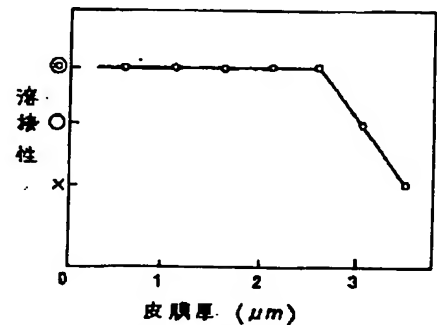
【図1】本発明における着色剤としての錯化合物の配合量と着色皮膜の厚さの範囲を示したグラフ

10 【図2】実施例における供試材の着色皮膜厚さと溶接性との関係を示したグラフ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 山下 正明

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本钢管株式会社内